

10/506694 506,694

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年9月12日 (12.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/074587 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 73/10, C08L 79/08, G03G 15/20, 15/16
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02612
- (22) 国際出願日: 2003年3月5日 (05.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-58692 2002年3月5日 (05.03.2002) JP
特願2002-303191
2002年10月17日 (17.10.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鈴鹿富士ゼロックス株式会社 (SUZUKA FUJI XEROX CO., LTD.) [JP/JP]; 〒519-0393 三重県 鈴鹿市 伊船町 1900番地 Mie (JP). ユニチカ株式会社 (UNITIKA LTD.) [JP/JP]; 〒660-0824 兵庫県 尼崎市 東本町一丁目 50番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤 博久 (KATO, Hirohisa) [JP/JP]; 〒519-0393 三重県 鈴鹿市 伊船町 1900番地 鈴鹿富士ゼロックス株式会社内 Mie (JP). 長田 和義 (NAGATA, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒519-0393 三重県 鈴鹿市 伊船町 1900番地 鈴鹿富士ゼロックス株式会社内 Mie (JP). 越後 良彰 (ECHIGO, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒611-0021 京都府 宇治市 宇治小桜 23番地 ユニチカ株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 宇佐見 忠男 (USAMI, Tadao); 〒467-0035 愛知県 名古屋市 瑞穂区 弥富町 月見ヶ岡 32番地 102号 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYIMIDE PRECURSOR SOLUTION, TRANSFER/FIXING MEMBER AND PROCESS FOR PRODUCING POLYIMIDE SEAMLESS BELT

(54) 発明の名称: ポリイミド前駆体溶液、転写・定着部材およびポリイミドシームレスベルトの製造方法

(57) Abstract: A polyimide precursor solution exhibiting desirable coating operability, and a transfer/fixing member, such as a polyimide seamless belt, obtained from the polyimide precursor solution. The polyimide precursor solution is produced by dissolving a polyimide precursor being a homopolymer or copolymer of polyamido acid in a mixed solvent composed of at least one low-boiling solvent having a boiling point of below 100°C and at least one high-boiling solvent having a boiling point of 100°C or higher wherein the high-boiling solvent is contained in an amount of 5 to 55 wt.% based on the weight of all the solvents.

(57) 要約: 本発明の課題は、塗装作業性の良好なポリイミド前駆体溶液およびそのポリイミド前駆体溶液より得られるポリイミドシームレスベルト等の転写・定着部材を提供することにある。ポリアミド酸のホモポリマーまたはコポリマーであるポリイミド前駆体を、沸点が100°C未満の低沸点溶媒の1種または2種以上と、沸点が100°C以上の高沸点溶媒の1種または2種以上とからなる混合溶媒であって、上記高沸点溶媒が全溶媒の5~55質量%の範囲に含まれている混合溶媒に溶解してポリイミド前駆体溶液を製造する。

WO 03/074587 A1

明 細 書

ポリイミド前駆体溶液、転写・定着部材およびポリイミドシームレスベルトの製造方法

5 技術分野

本発明は、ポリイミド前駆体溶液、該ポリイミド前駆体溶液から得られるポリイミド被膜を有する転写・定着部材、および該転写定着部材として使用されるポリイミドシームレスベルトの製造方法に関するものである。

10 技術背景

従来、ポリイミド前駆体溶液はジアミノフェニルエーテル等のジアミンと、ピロメリット酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物とを、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の非プロトン性極性溶媒中で重合反応させる、いわゆる低温溶液重合法で製造されていた。この重合法で使用される溶媒としては、通常、モノマ
15 ーを高濃度で溶解し、かつ水分を含まない溶媒であることが必要であるとされていた。

ところで、上記ポリイミド前駆体溶液に使用される溶媒としては、必ずしもモノマ-を高濃度に溶解させる溶媒でなく、また水分等が含まれていても生成するポリイミド前駆体と強く溶媒和しない溶媒であれば、高重合度のポリイミド前駆体の
20 溶液が得られることが知られており（例えば、特許文献1参照）、該溶媒としては、テトラヒドロフラン（THF）等の水溶性エーテル化合物、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等の水溶性アルコール化合物が開示されている。これらの溶媒を使用すれば、簡単にかつ安価に高重合度のポリイミド前駆体溶液を得ることが出来、かつ該ポリイミド前駆体溶液より成形物を製造する際、
25 容易に溶媒を除去することが出来る。

特許文献1、特許第3021979号公報

テトラヒドロフラン（THF）、メタノール、エタノール、1-プロパノール、

2-プロパノール等は低沸点溶媒、すなわち1気圧下での沸点が100℃未満である溶媒であり、これらの溶媒を使用するポリイミド前駆体溶液は、揮発性が高く溶媒が除去され易い。

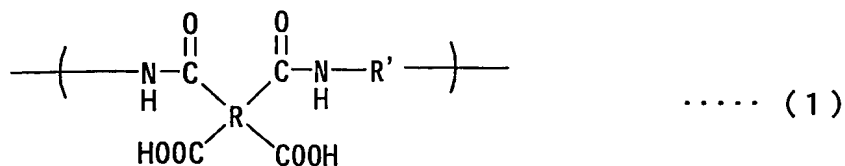
上記ポリイミド前駆体溶液の塗布（塗装）する作業を、ディスペンサー等の塗工機によって塗装する場合、塗装作業中に溶媒が揮発して該ポリイミド前駆体溶液の粘度が高くなり、該溶液が該塗工機の吐出口に詰まり易くなるという問題が生じていた。

また該ポリイミド前駆体溶液は、塗装作業の間、粘度が一定に保たれず、該ポリイミド前駆体溶液を塗布して被膜を製造すると該被膜の厚みにムラが出来るといった問題が生じていた。

発明の開示

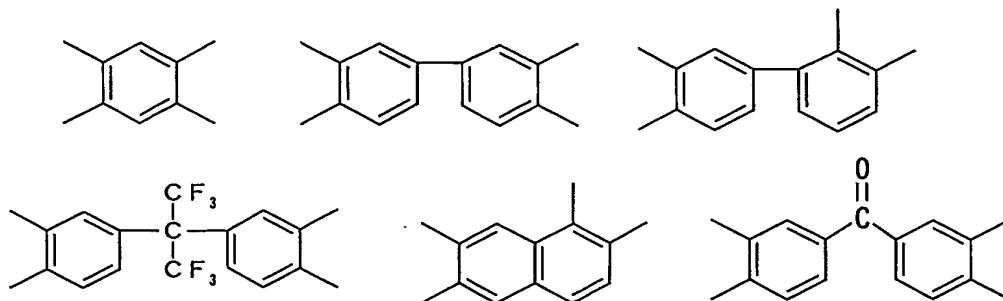
そこで本発明は上記課題を解決するために、酸性分とアミン成分との反応によって製造され、下記の構造式（1）で示される繰返し単位を有するポリアミド酸のホモポリマーまたはコポリマーであるポリイミド前駆体が、沸点が100℃未満の低沸点溶媒の1種または2種以上と、沸点が100℃以上の高沸点溶媒の1種または2種以上とからなる混合溶媒であって、上記高沸点溶媒が全溶媒の5～55質量%の範囲で含まれている混合溶媒に溶解しているポリイミド前駆体溶液を提供するものである。

（化3）



ここで、Rは下記構造式に示す4価の芳香族残基から選ばれる基を示し、R'は1～4個の炭素6員環を持つ2価の芳香族残基を示す。

(化4)



5 上記ポリイミド前駆体溶液において、上記低沸点溶媒は、テトラヒドロフラン (THF)、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールから選ばれた1種または2種以上であり、前記高沸点溶媒はN-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) から選ばれた1種または2種以上である。

10 上記酸性分として望ましいものは、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) および3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) であり、上記アミン成分として望ましいものは、4, 4'-ジフェニルジアミノエーテル (ODA) およびp-フェニレンジアミン (PPD) である。上記ポリイミド前駆体溶液として望ましいものは、BPDAとPMDAの二種類の酸性分と、ODAとPDAの二種類のアミン成分との共重合体A、およびBPDAとPMDとBTDAの三種類の酸性分と、ODAとPPDの二種類のアミン成分との共重合体Bである。

上記共重合体Aにおいて、好ましい共重合範囲は、BPDA/PMDA (モル比) = 3/7 ~ 7/3 であり、ODA/PPD (モル比) = 3/7 ~ 7/3 であり、
20 更に該ポリイミド前駆体溶液において、高沸点溶媒/固形分の比率が1.5質量比以下であることが望ましい。

また上記共重合体Bにおいて、好ましい共重合範囲は、BPDA/PMDA +

BTDA (モル比) = 1/9 ~ 9/1、かつ、PMDA/BTDA (モル比) = 1/9 ~ 9/1 であり、ODA/PPD (モル比) = 1/9 ~ 9/1 であり、更に該ポリイミド前駆体溶液において、高沸点溶媒/固形分の比率が1.5質量比以下であることが望ましい。

- 5 また本発明は、上記ポリイミド前駆体溶液を表面に塗布して被膜を形成し、該被膜を高温加熱することによって該ポリイミド前駆体を閉環することによってポリイミド被膜とした転写・定着部材を提供するものである。

本発明の転写・定着部材とは、中間転写ベルト(1)、中間転写ドラム(2)、転写定着ベルト(41)、定着ローラ(21)および定着ベルト(31)である。

- 10 またさらに本発明は、円筒状芯型表面に上記ポリイミド前駆体溶液を塗布して被膜を形成し、該被膜を高温加熱することによって該ポリイミド前駆体を閉環することによってポリイミド被膜とし、該ポリイミド被膜を該芯型から離脱することによって製造されるポリイミドシームレスベルトの製造方法を提供するものである。

15

図面の簡単な説明

第1図は、中間転写ベルトによる転写システムの説明図である。

第2図は、中間転写ドラムによる転写システムの説明図である。

第3図は、定着ローラによる定着システムの説明図である。

- 20 第4図は、定着ベルトによる定着システムの説明図である。

第5図は、転写定着ベルトによる転写定着システムの説明図である。

第6図は、液垂れ試験の結果の説明図である。

符号の説明

- 25 1 中間転写ベルト
1 1 中間転写ドラム
2 1 定着ローラ

3 1 定着ベルト

4 1 転写定着ベルト

発明を実施するための最良の形態

5 以下、本発明を詳細に説明する。

〔ポリイミド前駆体溶液〕

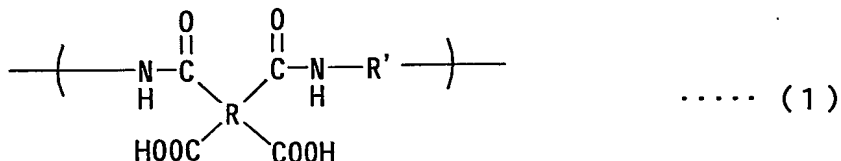
本発明のポリイミド前駆体溶液は、加熱または、閉環して（イミド環構造が得られて）ポリイミドとなる有機ポリマーであるポリイミド前駆体と、該ポリイミド前駆体を溶解させる溶媒とからなる。

10 （ポリイミド前駆体）

本発明におけるポリイミド前駆体とは、構造式（1）で示される繰返し単位を有するポリアミド酸のホモポリマーまたはコポリマー、または部分イミド化したポリアミド酸のホモポリマーまたはコポリマーである。

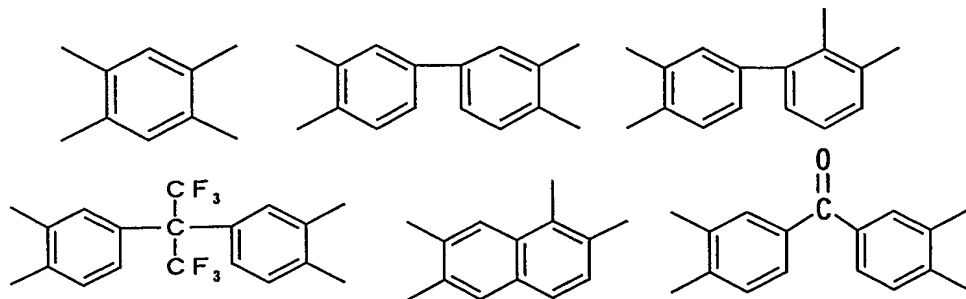
（化5）

15



ここで、Rは下記構造式に示す4価の芳香族残基から選ばれる基を示す。

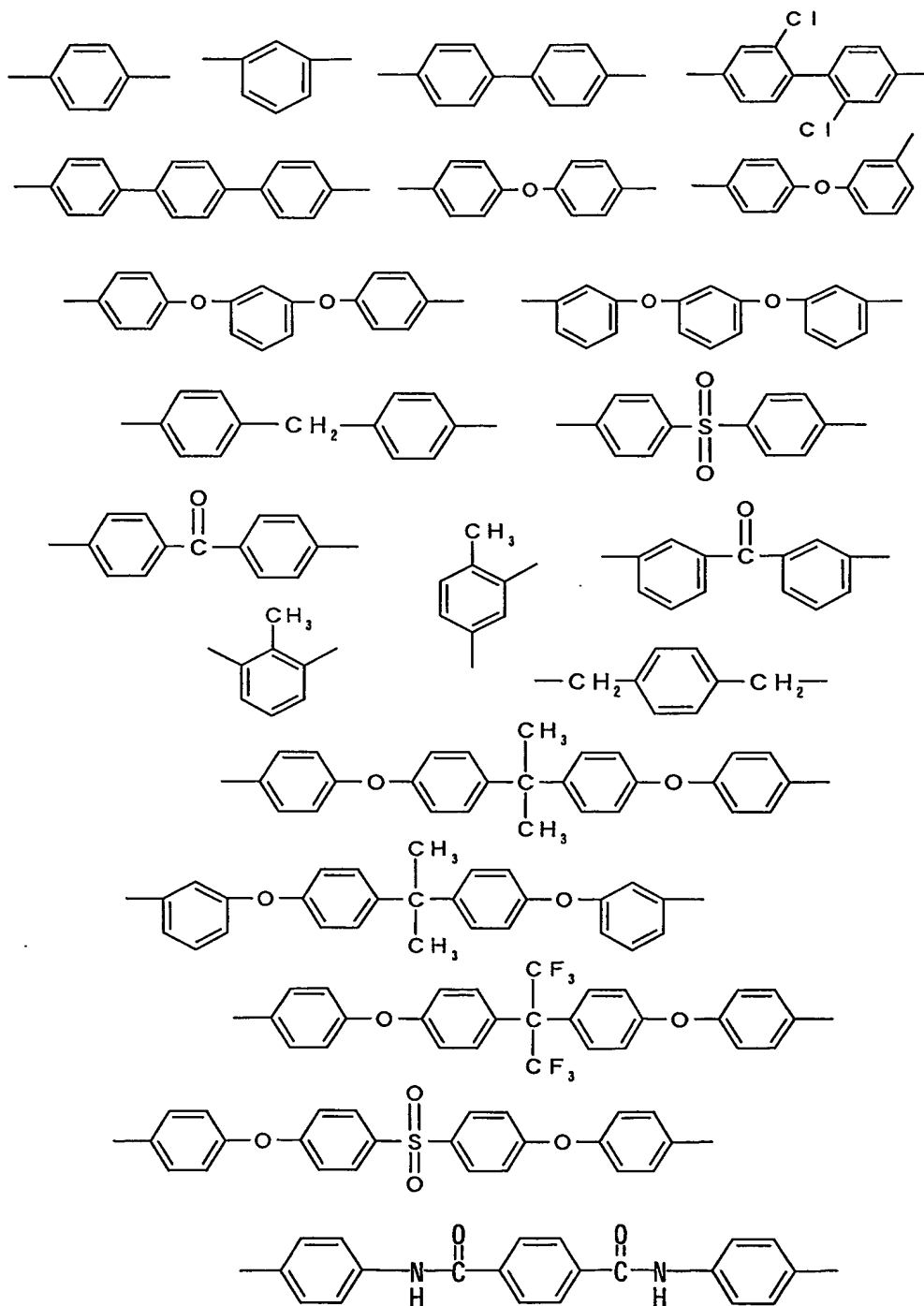
（化6）



20

また、R' は1～4個の炭素6員環を持つ2価の芳香族残基を示す。R' の具体例としては次のようなものが例示される。

(化7)



(混合溶媒)

本発明においてポリイミド前駆体溶液に使用される溶媒とは、沸点(1気圧下)が100℃未満の低沸点溶媒と、沸点が100℃以上の高沸点溶媒とからなる混合溶媒である。

5 本発明において使用可能な低沸点溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン(THF)、メタノール、エタノール、1-プロパノール等である。また本発明において使用可能な高沸点溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)等である。

10 本発明のポリイミド前駆体溶液に使用される溶媒は、上記低沸点溶媒の1種または2種以上と、上記高沸点溶媒の1種または2種以上とからなる混合溶媒であり、かつ高沸点溶媒が全溶媒の5～55質量%、望ましくは5～40質量%、更に望ましくは10～35質量%の範囲で含まれている溶媒である。

15 混合溶媒中の高沸点溶媒が全溶媒に対して5質量%よりも少ない範囲にあると、その混合溶媒を使用したポリイミド前駆体溶液は揮発し易いので、塗装の際、被膜にムラが生じ易くなる。

20 また一般的に混合溶媒中の上記高沸点溶媒が40質量%よりも多い範囲にあると、その混合溶媒を使用したポリイミド前駆体溶液は、揮発性が抑制されたものとなるが乾燥速度が遅すぎるため乾燥工程中に液垂れ等を生じ、この場合も乾燥後の被膜にムラが生じ易くなる。

 本発明におけるポリイミド前駆体の溶液におけるポリイミド前駆体の濃度は、0.1～60質量%が好ましく、1～25質量%がより好ましく、5～20質量%が更に好ましい。

25 更に該ポリイミド前駆体の溶液において高沸点溶媒/固形分の比率が1.5質量比以下とすれば塗装時の液垂れを有効に防止することが出来る。従ってこの場合には高沸点溶媒の比率を55質量%まで上げてても液垂れを生じない。

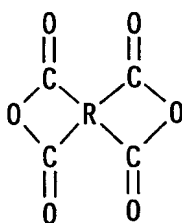
 また本発明のポリイミド前駆体溶液において、塗装性の良い粘度範囲は0.2

～2 Pa・sである。

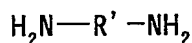
更に、本発明のポリイミド前駆体の溶液には、必要に応じて例えば、有機シラン、顔料、導電性のカーボンブラックおよび金属微粒子のような充填材、摩滅材、誘電体、潤滑材等の他公知の添加物を本発明の効果を損なわない範囲で添加することが出来る。また、他の重合体も本発明を損なわない範囲で添加されてもよい。

本発明におけるポリイミド前駆体溶液は、上記混合溶媒中で、下記構造式（化8）を有するテトラカルボン酸二無水物の一種類または二種類以上と、下記構造式（化9）を有するジアミンの一種類または二種類以上とを重合させることにより製造することが出来る。ここでは好ましい例として芳香族系ポリアミド酸溶液の製造方法について述べる。

（化8）



（化9）



前記Rを骨格とする芳香族系テトラカルボン酸二無水物および前記R'を骨格とする芳香族系ジアミンとを、上記混合溶媒中で重合反応させる。反応温度は、－30～60℃が好ましく、－20～40℃がより好ましい。反応時間は、1～200分が好ましく、5～100分がより好ましい。モノマー濃度としては、0.1～30質量%が好ましく1～25質量%がより好ましい。テトラカルボン酸二無水物とジアミンの反応割合は等モルで行うのが好ましいが、これらのモノマーの比率を若干変動させることにより、ポリアミド酸の重合度を任意に調節することが出来る。

上記重合反応によって得られるポリアミド酸としては、例えば、酸性分としてのBPDAおよびPMDAと、アミン成分としてのPPDおよびODAに由来する共重合ポリアミド酸（共重合体A）がある。該共重合体Aより得られるポリイミドの強度と柔軟性をバランスさせるためには、該共重合体Aの共重合範囲を、BPDA/PPD（モル比）＝3/7～7/3、ODA/PMDA（モル比）＝3/7～7/3とすることが望ましい。

また他の共重合ポリアミド酸としては、例えば、酸性分としてのBPDA、PMDAおよびBTDA、アミン成分としてのPPDおよびODAに由来する共重合ポリアミド酸（共重合体B）がある。該共重合体Bより得られるポリイミドの共重合範囲は、BPDA/PMDA+BTDA（モル比）＝1/9～9/1、かつ、PMDA/BTDA（モル比）＝1/9～9/1、ODA/PPD（モル比）＝1/9～9/1とすることが望ましい。該共重合体Bより得られるポリイミドは、上記共重合体Aより得られるポリイミドよりも硬度が低いので、屈曲疲労回数を向上せしめる転写・定着部材を提供することができる。

なお本発明の共重合ポリアミド酸は、上記共重合A、Bのみに限定されるものではない。また該共重合ポリアミド酸はランダム共重合体に限られるものではなく、ブロック共重合体であってもよい。

〔ポリイミド成形体〕

本発明のポリイミド前駆体溶液中の溶媒を除去し、ポリイミド前駆体を熱的に閉環せしめることによってポリイミド成形体得られる。該成形体の形状は、糸等の一次元成形体、フィルム、シート、紙状物等の二次元成形体、円柱体、直方体、立方体、その他複雑な形状体等の三次元成形体等のあらゆる種類の形状であってもよい。

また該ポリイミド成形物は、ポリイミド前駆体溶液のみを材料する成形物のみならず、公知の金属、樹脂等の材料からなる基材をポリイミドに被覆した成形物等、可能な限りあらゆる構成態様の成形物であってもよい。

以下、本発明のポリイミド成形体を具体的に説明する。

(転写・定着部材)

本発明のポリイミド前駆体溶液より製造されるポリイミド成形体としては、例えば、電子写真式の複写機、プリンタ等に使用される転写・定着部材がある。

5 転写・定着部材とは、電子写真式の複写機、プリンタ等において、感光体上に形成されたトナー画像を紙等の画像支持体に転写するために使用される中間転写ベルト(1) または中間転写ドラム(2) や、該画像支持体に転写されたトナー画像を定着するために使用される定着ローラ(21)または定着ベルト(31)、あるいは転写と定着の両方を行う転写定着ベルト(41)等のことである。以下、それぞれの転写・定着部材について説明する。

10 図1には中間転写ベルト(1)を使用した転写システムを示す。該中間転写ベルト(1)は駆動ロール(2)、被駆動ロール(3)、およびテンションロール(4)に懸架され、駆動ロール(2)と被駆動ロール(3)との間で感光体ドラム(5)に接し、該感光体ドラム(5)に対向して一次転写ロール(6)が配置され、テンションロール(4)と被駆動ロール(3)との間において一対の対向する二次転写ロール(7)が配置され、該ベ
15 ルト(1)は該二次転写ロール(7)に挟時され、更に該ベルト(1)は被駆動ロール(3)に対向してベルトクリーナー(8)が配置される。

上記構成では感光体ドラム(5)上に形成されたトナー画像は該感光体ドラム(5)と等速で駆動される中間転写ベルト(1)に一次転写され、該ベルト(1)上に転写されたトナー画像は二次転写ロール(7)間に送込みロール(9)によって送込まれる
20 紙P等の画像支持体に二次転写され、二次転写後にベルト(1)上に残存するトナーはベルトクリーナー(8)によって除去される。

図2に中間転写ドラム(11)を使用した転写システムを示す。該中間転写ドラム(11)にはロール(13,14,15,16)に懸架される感光体ベルト(12)と転写ローラ(17)と接している。

25 上記構成では感光体ベルト(12)上のトナー画像は該感光体ベルト(12)と等速で駆動される中間転写ドラム(11)に一次転写され、該ドラム(11)上に転写されたトナー画像は該ドラム(11)と該転写ローラ(17)との間に送込みロール(18)によって送込

まれる紙P等の画像支持体に二次転写される。一次転写後にベルト(12)上に残存するトナーはベルトクリーナー(19)によって除去される。

図3に定着ローラ(21)を使用した定着システムを示す。該定着ローラ(21)は加熱ローラ(22)と、該加熱ローラ(22)に圧接する加圧ローラ(23)とからなり、送りコン

5 ペア(24)から等速回転するローラ(22,23)間に送込まれた紙P等の画像支持体に転写されているトナー画像を構成するトナーを熔融して該トナー画像を画像支持体に定着する。定着後加熱ローラ(22)に付着したトナーはクリーニングロール(25)によって除去する。

図4に定着ベルト(31)を使用した定着システムを示す。該ベルト(31)は駆動ロー

10 ール(32)、被駆動ローラ(33)、およびテンションロール(34)に懸架され、加熱ローラ(35)が圧接する。ベルト(31)とローラ(35)とは等速回転してその間には送りロール(36)からトナー画像を転写した紙P等の画像支持体を送込まれ、トナー画像の定着が行なわれる。定着後加熱ローラ(35)に付着したトナーはクリーニングロール(37)によって除去される。

図5に転写定着ベルト(41)を使用した転写定着システムを示す。該転写定着ベ

15 ルト(41)は駆動ローラ(42)、ガイドローラ(43,44)、テンションロール(45)、および加熱ローラ(46)に懸架され、駆動ローラ(42)と加熱ローラ(46)との間においてそれぞれ異色トナー画像が形成された四個の感光体ドラム(47A,47B,47C,47D)が接し、それに対向して転写器(48A,48B,48C,48D)が配置され、加熱ローラ(46)には加圧ロー

20 ラ(49)が圧接されている。

上記構成において、ベルト(41)には四個の感光体ドラム(47A,47B,47C,47D)から多色トナー画像が一次転写され、加熱ローラ(46)と加圧ローラ(49)間には紙P等の画像支持体を送込まれ、該ベルト(41)上の多色トナー画像は該画像支持体上に二次転写されると共に加熱定着される。

上記転写・定着部材において、中間転写ドラム(11)、定着ローラ(21)は、基本的に、円筒状の芯金等の基材と、該基材表面に形成されるポリイミド被膜からなる。該ポリイミド被膜は、該基材表面に上記ポリイミド前駆体溶液を塗布して、該ポリ

イミド前駆体溶液からなる被膜を形成し、該被膜を高温加熱して該ポリイミド前駆体を閉環することによって形成される。

また中間転写ベルト(1)、定着ベルト(31)、転写定着ベルト(41)において、通常、中間転写ベルト(1)、転写定着ベルト(41)にはカーボンブラック、導電性金属酸化物等の導電性物質が含まれているが、基本的に、これらのベルトはポリイミド被膜のみからなる。

該ポリイミド被膜は、円筒形状の芯型（円筒状芯型）の表面に上記ポリイミド前駆体溶液を塗布して、該ポリイミド前駆体溶液の被膜を形成し、該被膜を高温加熱して該ポリイミド前駆体を閉環することによって該円筒状芯型上にポリイミド被膜を形成し、該ポリイミド被膜を該芯型から離脱することによって得られる。

このようにして得られるポリイミド被膜からなるベルトは、継ぎ目がないのでポリイミドシームレスベルトと呼ばれる。

以下、ポリイミドシームレスベルトの製造方法について詳細に説明する。

〔ポリイミドシームレスベルトの製造方法〕

ポリイミドシームレスベルトの製造方法は、円筒状芯型の表面に上記ポリイミド前駆体溶液を塗布して、該ポリイミド前駆体溶液の被膜を形成する工程（工程 1）、該被膜を高温加熱して該ポリイミド前駆体を閉環し該円筒状芯型上にポリイミド被膜を形成する工程（工程 2）、該ポリイミド被膜を該芯型から離脱する工程（工程 3）からなる。

（工程 1）

工程 1 において被膜が形成される円筒状芯型としては、例えばアルミニウム、銅、ステンレススチール等を材料とする円筒状芯型、該円筒状芯体の表面をシリコン系離型剤、フッ素系離型剤等の離型剤による離型処理が施された円筒状芯型、フッ素樹脂コーティングが施された円筒状芯型、あるいはフッ素樹脂チューブの中空部に芯体を着脱可能に挿着した芯型が使用される。

上記円筒状芯型の表面に形成される該ポリイミド前駆体溶液からなる被膜は、該円筒状芯型の外周面または内周面の何れの面に形成されてもよい。

円筒状芯型にポリイミド前駆体溶液を塗布する方法としては、フローコート、ディップコート、ナイフコート等の様々な公知の塗布方法が適用される。

本発明のポリイミド前駆体溶液は塗装作業性に優れるものであるので、種々の塗布方法によって該円筒状芯型にポリイミド前駆体溶液を塗布し、該ポリイミド前
5 駆体溶液からなる被膜を形成することが出来る。

(工程 2)

円筒状芯型の表面に形成された被膜は、加熱されてポリイミド前駆体を閉環せしめることによってポリイミド被膜となる。加熱温度は、通常 100～400℃の範囲で行われる。なお加熱により被膜中のポリイミド前駆体の閉環を完了せしめる
10 工程は、一段階あるいは多段階に分けて行っても良く、また加熱により部分的にポリイミド前駆体を閉環した状態の被膜を一旦円筒状芯型から離脱して、他の円筒状芯型に該被膜を挿着し、更に加熱を行ってポリイミド前駆体の閉環を完了せしめてもよい。この場合において、他の円筒状芯型を複数本用意し、その複数本の円筒状芯型を被膜の内側に挿着し、該円筒状芯型によって被膜を内側から伸張した状態で
15 ポリイミド前駆体の閉環を行っても良い。

(工程 3)

ポリイミド被膜を、円筒状芯型から離脱させることでポリイミドシームレスベルトが得られる。

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお本発明は実施例により限
20 定されるものではない。

実施例 1～実施例 4 により、ポリイミド前駆体溶液の説明をする。

〔実施例 1〕

乾燥した空気雰囲気下で、4, 4'-ジフェニルジアミノエーテル (ODA) 6.80 g を、THF 56 g、メタノール 14 g および NMP 30 g からなる混合
25 溶媒に溶解し、10℃に保った。これにピロメリット酸二無水物 (PMDA) 7.48 g を徐々に加え、10℃で 1 時間攪拌を続けたところ、均一な黄色溶液が得られた。この後さらに、25℃で 48 時間攪拌を続けポリイミド前駆体溶液を得た。

このときポリイミド前駆体溶液の粘度は1.5 Pa・sであった。

〔実施例2〕

NMPを76 g、メタノールを19 g、NMPを5 gとする他は実施例1と同様に
5 様にして、均一なポリイミド前駆体溶液を得た。このときポリイミド前駆体溶液の
粘度は0.8 Pa・sであった。

〔実施例3〕

THFを64 g、メタノールを16 g、NMPを20 gとする他は実施例1と同様に
10 様にして、均一なポリイミド前駆体溶液を得た。このときポリイミド前駆体溶液
の粘度は1.3 Pa・sであった。

〔実施例4〕

THFを48 g、メタノールを12 g、NMPを40 gとする他は実施例1と同様に
15 様にして、均一なポリイミド前駆体溶液を得た。このときポリイミド前駆体溶液
の粘度は1.8 Pa・sであった。

〔比較例1〕

THFを80 g、メタノールを20 gからなる混合溶媒を使用したこと以外は
15 実施例1と同様に、均一なポリイミド前駆体溶液を得た。このときポリイミド
前駆体溶液の粘度は0.6 Pa・sであった。

〔比較例2〕

THF 79 g、メタノール20 g、NMPを1 gとする他は実施例1と同様に
20 して、均一なポリイミド前駆体溶液を得た。このときポリイミド前駆体溶液の粘度
は0.6 Pa・sであった。

〔比較例3〕

THFを32 g、メタノールを8 g、NMPを60 gとする他は実施例1と同様に
25 様にして、均一なポリイミド前駆体溶液を得た。このときポリイミド前駆体溶液の
粘度は3.3 Pa・sであった。

〔比較例4〕

NMP 100 gのみを溶媒として使用したこと以外は実施例1と同様に、

均一なポリイミド前駆体溶液を得た。このときポリイミド前駆体溶液の粘度は9.8 Pa・sであった。

上記実施例1～4および比較例1～4で得られたポリイミド前駆体溶液を、フィルムアプリーケーターを用いてガラス板上に塗工して厚み約700 μ mの塗膜を形成し、これを40℃で30分、続いて60℃で3時間乾燥した。得られた塗膜をDMSO-d₆に溶解し、NMR分析によって残留溶媒量を求め、残留溶媒率として算出した。また、乾燥後の塗膜のタック性を塗膜表面に手指を押し付けることにより評価した。これらの結果を表1に示す。なお表1のタック性評価の結果における各記号の意味は、○は塗膜に変化無し、△は塗膜表面に形がつく、×は塗膜が手指に付着する、ことである。

表1

	比較例 1	比較例 2	実施例 2	実施例 3	実施例 1	実施例 4	比較例 3	比較例 4
溶媒中の NMP分率 (wt%)	0	1	5	20	30	40	60	100
残留 溶媒率 (wt%)	12	13	17	31	40	49	76	105
タック性	○	○	○	○	○	△	×	×

表1から溶媒中のNMP分率を変化させることにより乾燥速度を制御できることが判った。更に本発明のポリイミド前駆体溶液（実施例1～4）は、適度な乾燥速度を有するため、乾燥速度が速すぎたり遅すぎたりすることに起因する厚みムラ等の不具合が起これにくいことが判った。

以下、実施例5～実施例8においてポリアミド前駆体溶液より得られるポリイ

ミドシームレスベルトの製造方法を具体的に説明する。

〔実施例 5〕

（フローコーティング）

表面にシリコン系離型剤による離型処理が施されているアルミニウム製の
5 円筒状の芯型であって、該金属芯型の中心部には冷却手段である冷却水導入路が設けられている円筒状芯型の表面に、フローコーターによってポリイミド前駆体溶液を塗布して被膜を形成した。この際、該金属芯型を回転させかつ該金属芯型の回転方向に対して垂直な方向に移動させつつフローコーターからポリイミド前駆体溶液を該金属芯型の表面に流下させた。

- 10 上記金属芯型表面に均一に塗布され形成されたポリイミド前駆体溶液からなる被膜を高温加熱し、ポリイミド前駆体を閉環させてポリイミド被膜を得た。上記加熱は、150～400℃、0.5～5時間程度の条件で行った。

更に、金属芯型の表面上に形成されたポリイミド被膜を該金属芯型から離脱させてポリイミドシームレスベルト（内径：30mm、幅：300mm、膜厚：70
15 μm）を得た。

なお該離脱は、冷却水導入路に冷却水を導入して該金属芯型を冷却し、同時に外側から遠赤外線ヒーター等によって該金属芯型表面に形成されているポリイミド被膜を加熱することによって行った。

〔実施例 6〕

- 20 （回転成形）

直径30mmの金属性円筒状芯型の内面に、ポリイミド前駆体溶液を注入し、該円筒芯型を回転させることにより、均一にポリイミド前駆体溶液からなる被膜を形成し、50℃まで漸次、昇温加熱した。加熱および該円筒芯型の回転を停止した後、円筒状の該被膜を該円筒芯型より剥離し、該被膜に直径29.5mmのフッ素
25 樹脂製円筒状チューブを内挿し、再び漸次、昇温加熱し315℃で15分保持してポリイミド前駆体の閉環を完了させてポリイミド被膜を得た。加熱停止後、該ポリイミド被膜を室温にまで冷却し、該チューブより離脱して、膜厚が均一であるポリ

イミドシームレスベルトを得た。

なおポリイミドシームレスベルトの内径は30mm、幅は300mm、膜厚は70 μ mであった。

〔実施例7〕

5 (ディップコーティング)

着脱可能な金属芯体を内挿する直径29.5mmのフッ素樹脂チューブからなる芯型の表面に、ポリイミド前駆体溶液をディップコート（引き上げ速度は16cm/min）により塗布して被膜を形成した。該被膜を、200℃まで漸次昇温加熱した後、フッ素樹脂チューブより金属芯体を取り出し、さらに該フッ素樹脂チューブより被膜を離脱した。

離脱された被膜を更に他の金属芯型に挿着し、350℃で加熱してポリイミド前駆体を完全に閉環せしめてポリイミド被膜とし、該ポリイミド被膜を該金属芯型より離脱して、膜厚が均一であるポリイミドシームレスベルトが得られた。

なお該ポリイミドシームレスベルトの内径は30mm、幅は200mm、膜厚は70 μ mであった。

〔実施例8〕

(ナイフコーティング)

着脱可能な金属芯体を内挿する直径29.5mmのフッ素樹脂チューブを芯型とし、該芯型表面にナイフエッジによってポリイミド前駆体溶液を塗布し被膜を形成した。該被膜を200℃まで漸次、昇温加熱し、該加熱後金属芯体をフッ素樹脂チューブより取り出し、更に該フッ素樹脂チューブより被膜を離脱した。

離脱された被膜を2本の他の金属芯型に挿着し、2本の金属芯型によって被膜を内側から伸張し、350℃で加熱してポリイミド前駆体を完全に閉環せしめてポリイミド被膜を得た。更に該ポリイミド被膜を該金属芯型より離脱して、膜厚が均一であるポリイミドシームレスベルトが得られた。なお該ポリイミドシームレスベルトの内径は30mm、幅は200mm、膜厚は70 μ mであった。

〔実施例9～19〕

表 2 に示す酸二無水物とジアミンとを使用して実施例 1 と同様にしてポリイミド前駆体溶液を調製した。なお表 2 中の酸二無水物およびジアミンにおける数値はモル比を示すものであり、NMP、DMAc および THF の溶媒における数値は質量比を示すものであり、固形分における数値は質量%を示すものである。

5 表 2

実施例	酸二無水物			ジアミン		固形分 (%)	NMP	DMAc	THF	高沸点 溶媒/ 固形分	粘度 Pa·s
	PMDA	BPDA	BTDA	PPD	ODA						
9	40	60	0	40	60	25	0	37.5	37.5	1.5	0.94
10	40	60	0	40	60	25	18.75	18.75	37.5	1.5	0.51
11	30	70	0	50	50	25	0	37.5	37.5	1.5	0.97
12	100	0	0	0	100	10	15	0	75	1.5	0.45
13	100	0	0	20	80	10	15	0	75	1.5	0.50
14	80	20	0	20	80	10	15	0	75	1.5	0.79
15	80	20	0	40	60	10	15	0	75	1.5	0.68
16	70	30	0	30	70	10	15	0	75	1.5	0.45
17	60	40	0	40	60	25	0	51	24	2.0	0.74
18	10	70	20	50	50	25	0	37.5	37.5	1.5	1.24
19	10	60	30	40	60	25	0	37.5	37.5	1.5	1.20

上記ポリイミド前駆体溶液を直径 30 mm のポリ 4-フッ化エチレン (PTFE) 樹脂の丸棒表面にフローコーターによって塗布し、塗布後該丸棒を 310℃で加熱し、乾燥焼成した。乾燥焼成後、得られた被膜を該丸棒から抜取り継目のないシームレスベルト試料を得た。

該試料の機械的性質を測定した結果を表 3 に示す。

表 3

実施例	膜厚 (μm)	引張 弾性率 (N/mm^2)	引張 強度 (N/mm^2)	伸度 (%)	座屈荷重 (N)	屈曲疲労 回数 (K 回)
9	80.0	3845	204	62.5	67.0	1807
10	83.0	3943	177	45.9	54.8	
11	85.0	4219	218	69.5	77.5	≥ 1500
12	71.3	3182	133	48.2	38.4	≥ 1200
13	73.0	2693	102	50.0		
14	60.0	3108	112	19.8		
15	70.0	3778	136	18.0		480
16	87.2		108	8.6		120
17	79.0	4204	167	35.1	49.4	1430
18	89.7	4224	230	50.0		≥ 2000
19	86.7	4488	210	50.0		≥ 2000

表 3 を参照すると、酸二無水物として PMDA と BPDA およびジアミンとして PPD と ODA を使用した、共重合ポリアミド酸である実施例 9 ～実施例 11 の試料は、酸二無水物として PMDA のみ、およびジアミンとして ODA のみを使用した共重合ポリアミド酸である実施例 12 の試料、酸二無水物として PMDA のみ、およびジアミンとして PPD と ODA の両方を使用した実施例 13 の試料よりも優れた機械的性質を有することが認められた。

また酸二無水物として PMDA、BPDA および BTDA、ジアミンとして PPD と ODA を使用した共重合ポリアミド酸である実施例 18 および実施例 19 の試料は、他の実施例の試料よりも優れた屈曲疲労回数を有することが確かめられ

た。

また更に高沸点溶媒／固形分比率が1.5質量比よりも大きい値の実施例17
(質量比は2.0)の試料は、被膜形成時に液垂れが発生し、試料が不均一になる
結果、実施例9～実施例11の試料よりも機械的性質が低下していることが認めら
5 れた。

(液垂れ試験)

実施例9のポリアミド酸を使用し、高沸点溶媒／固形分質量比を1.5, 1.
6, 1.7, 1.8とした4種類の試料を直径30mmのPTFE樹脂丸棒にフロ
ーコートし、310℃で加熱して乾燥焼成した場合の被膜の厚みを該丸棒の周り
10 0°、45°、90°、135°、180°、225°、270°、315°の
位置で測定した。被膜の厚みの測定は、各丸棒の全長を五等分した個所(A、B、
C、DおよびE)で行った。なおAおよびEは、それぞれ丸棒の一端に位置し、C
は丸棒の中心に位置し、Bは一端Aと中心Cとの中間に位置し、Dは一端Eと中心
Cとの中間に位置する。結果を図6、イ、ロ、ハ、ニに示す。

15 図6に示されるように高沸点溶媒／固形分質量比1.5の試料は各角度につい
て略均一な膜厚であり、1.6の試料は90°～315°の範囲で若干の不均一性
がみられ、1.7、1.8の試料では特に135°～270°の範囲で不均一性が
大きく、液垂れ現象が著しいことが認められた。

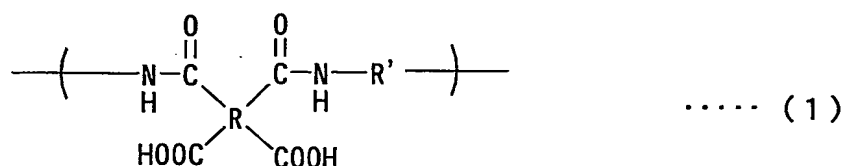
20 産業上の利用可能性

本発明のポリイミド前駆体溶液は、塗装作業性に優れるものであり、該ポリイミ
ド前駆体溶液を使用すれば種々のポリイミド成形体を容易に製造することが出来
る。

請 求 の 範 囲

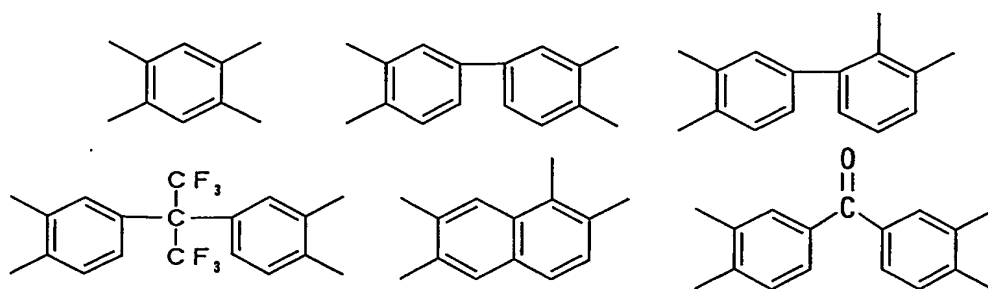
1. 酸性分とアミン成分との反応によって製造され、下記の構造式(1)で示される繰返し単位を有するポリアミド酸のホモポリマーまたはコポリマーである
 5 ポリイミド前駆体が、沸点が100℃未満の低沸点溶媒の1種または2種以上と、沸点が100℃以上の高沸点溶媒の1種または2種以上とからなる混合溶媒であって、上記高沸点溶媒が全溶媒の5～55質量%の範囲で含まれている混合溶媒に溶解していることを特徴とするポリイミド前駆体溶液

(化1)



ここで、Rは下記構造式に示す4価の芳香族残基から選ばれる基を示し、R'は1～4個の炭素6員環を持つ2価の芳香族残基を示す

(化2)



2. 前記低沸点溶媒は、テトラヒドロフラン (THF)、メタノール、エタノール、
 1-プロパノール、2-プロパノールから選ばれた1種または2種以上であり、
 前記高沸点溶媒はN-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N,N-ジメチル

ホルムアミド (DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) から選ばれた 1 種または 2 種以上である請求項 1 に記載のポリイミド前駆体溶液

3. 前記酸成分は、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、
ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボ
5 ン酸二無水物から選ばれた 1 種または 2 種以上である請求項 1 または請求項
2 に記載のポリイミド前駆体溶液

4. 前記アミン成分は、4, 4'-ジフェニルジアミノエーテル、p-フェニレンジ
アミンから選ばれた 1 種または 2 種である請求項 1 または請求項 2 に記載の
ポリイミド前駆体溶液

10 5. 前記酸性分は、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、
ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボ
ン酸二無水物から選ばれた 1 種または 2 種以上であり、前記アミン成分は、4,
4'-ジフェニルジアミノエーテル、p-フェニレンジアミンから選ばれた 1 種
または 2 種である請求項 1 または請求項 2 に記載のポリイミド前駆体溶液

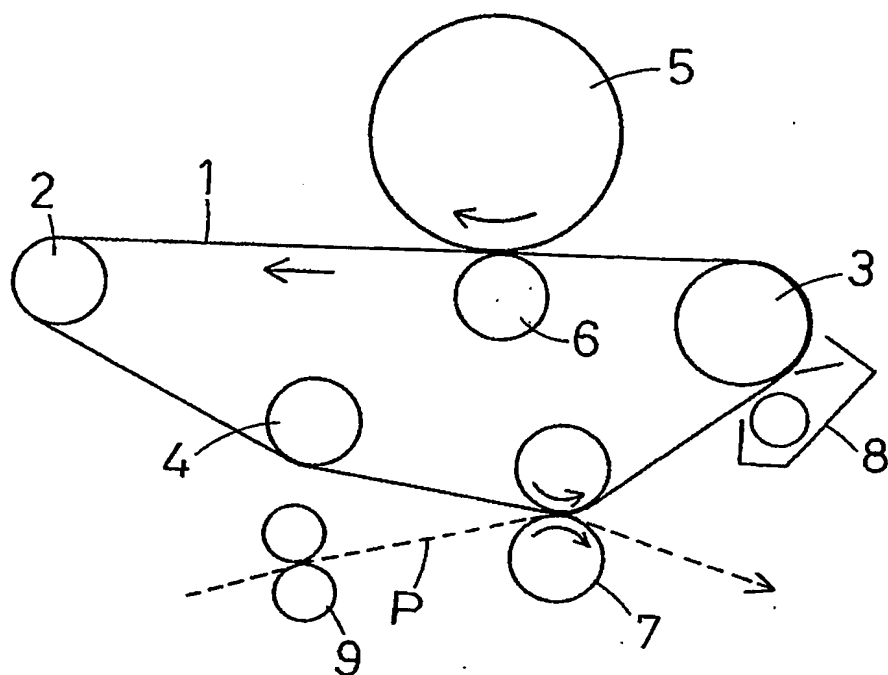
15 6. 該ポリイミド前駆体溶液において、高沸点溶媒／固形分の比重が 1.5 質量比
以下である請求項 1 ～請求項 5 に記載のポリイミド前駆体溶液

7. 請求項 1 ～請求項 6 に記載のポリイミド前駆体溶液を表面に塗布して被膜を形
成し、該被膜を高温加熱することによって該ポリイミド前駆体を閉環すること
によってポリイミド被膜としたことを特徴とする転写・定着部材

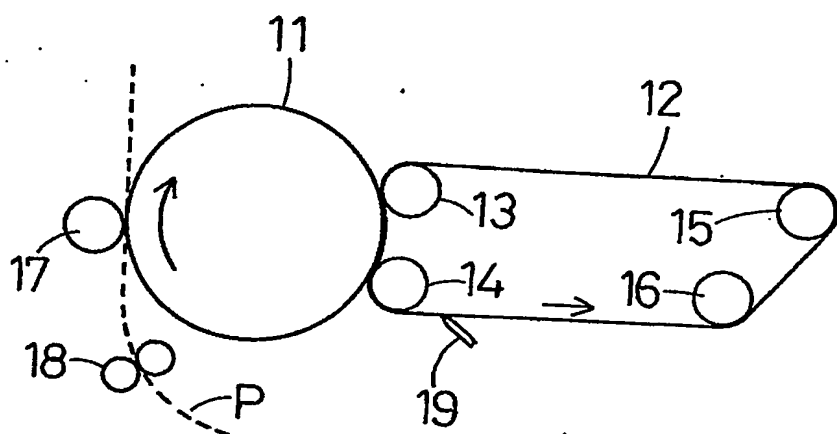
20 8. 該転写・定着部材は、中間転写ベルト、中間転写ドラム、転写定着ベルト、定
着ローラおよび定着ベルトである請求項 5 に記載の転写・定着部材

9. 円筒状芯型表面に請求項 1 ～請求項 6 に記載のポリイミド前駆体溶液を塗布し
て被膜を形成し、該被膜を高温加熱することによって該ポリイミド前駆体を閉
環することによってポリイミド被膜とし、該ポリイミド被膜を該芯型から離脱
25 することを特徴とするポリイミドシームレスベルトの製造方法

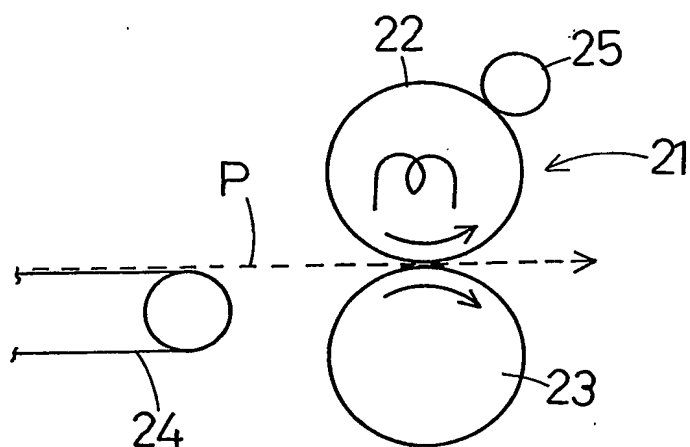
第1図



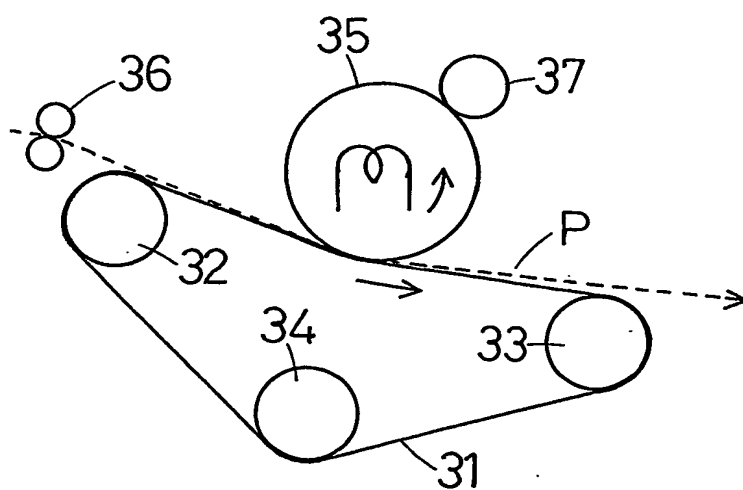
第2図



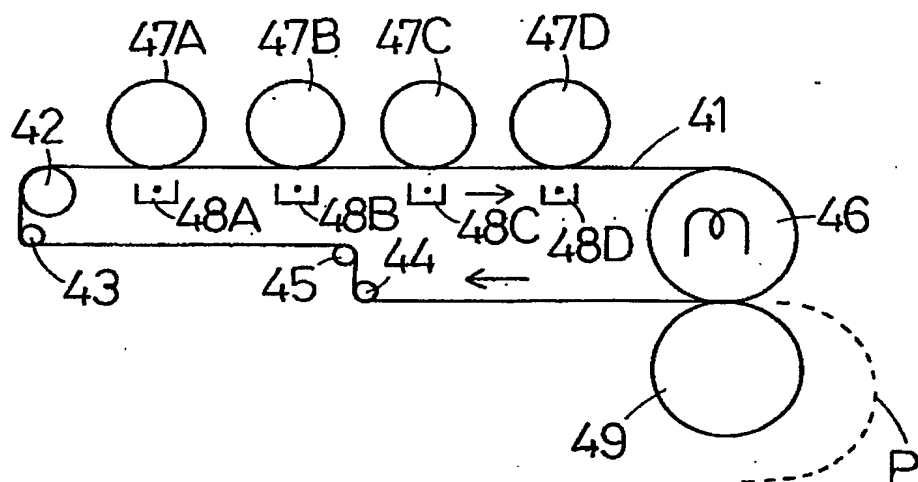
第 3 図



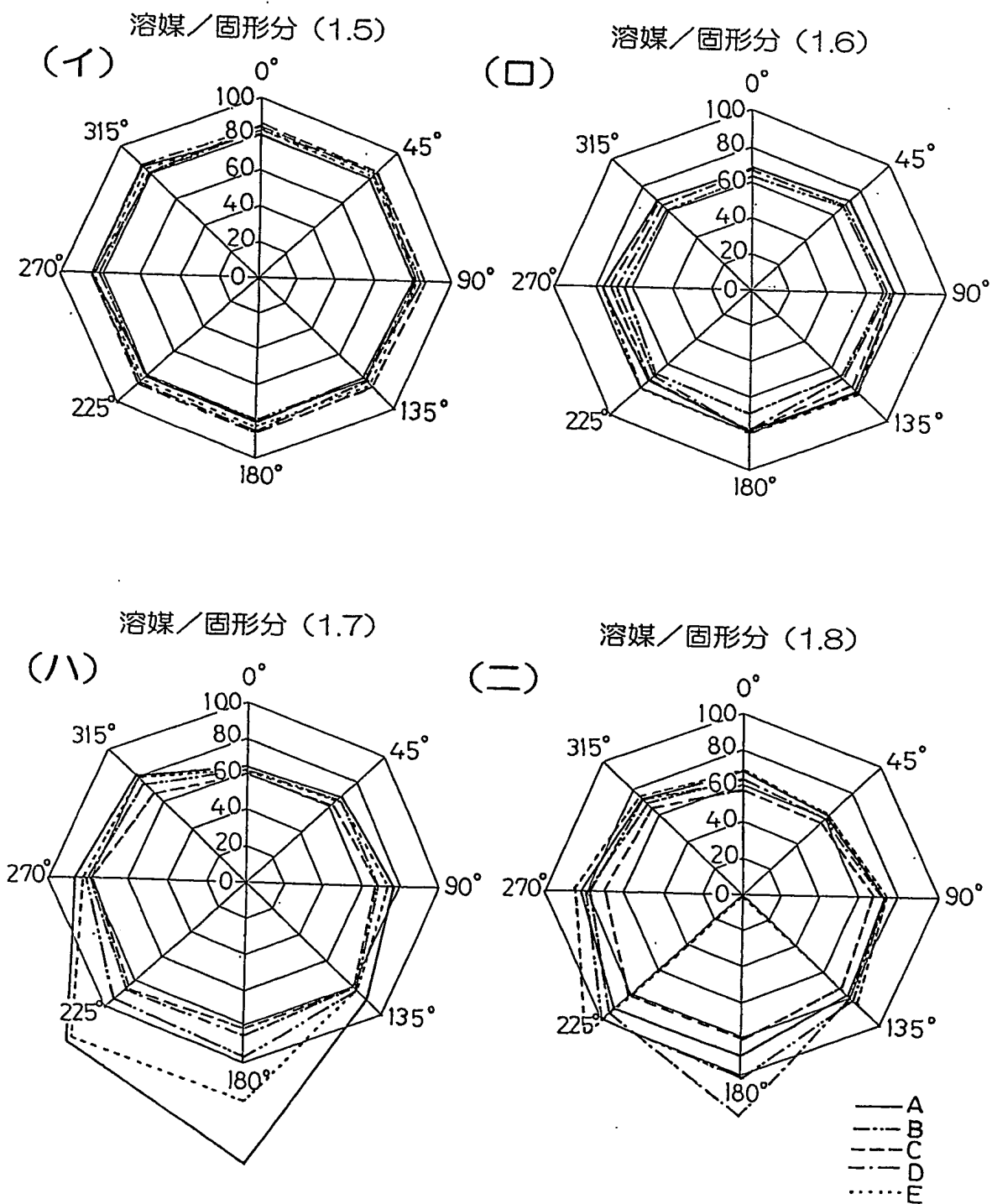
第 4 図



第 5 図



第 6 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02612

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G73/10, C08L79/08, G03G15/20, G03G15/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G73/00-73/26, C08L79/00-79/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 8-333450 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 17 December, 1996 (17.12.96), Claims; example 3 (Family: none)	1, 3 2, 4-9
X A	JP 61-004730 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 10 January, 1986 (10.01.86), Page 4, lower right column, line 12 (Family: none)	1 2-9
A	JP 2002-121382 A (Toray Industries, Inc.), 23 April, 2002 (23.04.02), Full text (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 May, 2003 (19.05.03)

Date of mailing of the international search report
03 June, 2003 (03.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02612

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-162604 A (Denso Corp.), 16 June, 2000 (16.06.00), Claims (Family: none)	1-9
A	EP 705862 A1 (UNITIKA LTD.), 10 April, 1996 (10.04.96), Claims & JP 8-157599 A & US 5719253 A	1-9
A	US 5589111 A (Chisso Corp.), 31 December, 1996 (31.12.96), Claims & JP 8-157598 A	1-9
A	JP 7-317502 A (Chisso Corp.), 05 December, 1995 (05.12.95), Claims (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/10, C08L79/08, G03G15/20, G03G15/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/00-73/26, C08L79/00-79/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 8-333450 A (三井東圧化学株式会社) 1996. 1 2. 17, 特許請求の範囲、実施例3 (ファミリーなし)	1, 3 2, 4-9
X A	J P 61-004730 A (日本合成ゴム株式会社) 1986. 01. 10, 第4頁右下欄第12行目 (ファミリーなし)	1 2-9
A	J P 2002-121382 A (東レ株式会社) 2002. 0 4. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.05.03

国際調査報告の発送日

03.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

辰巳 雅夫

4J

2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-162604 A (株式会社デンソー) 2000. 06. 16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	EP 705862 A1 (UNITIKA LTD.) 1996. 04. 10, Claims & JP 8-157599 A & US 5719253 A	1-9
A	US 5589111 A (Chisso Corporation) 1996. 12. 31, claims & JP 8-157598 A	1-9
A	JP 7-317502 A (チッソ株式会社) 1995. 12. 0 5, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9